



**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**



**ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ВНУТРЕННИХ ВОД**

**ИМ. И.Д. ПАПАНИНА РАН**



**РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**



**ДЕПАРТАМЕНТ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ  
ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ**

## **АНТРОПОГЕННОЕ ВЛИЯНИЕ НА ВОДНЫЕ ОРГАНИЗМЫ И ЭКОСИСТЕМЫ**

**МАТЕРИАЛЫ**

**V ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ВОДНОЙ ЭКОТОКСИКОЛОГИИ,  
ПОСВЯЩЕННОЙ ПАМЯТИ Б.А. ФЛЕРОВА**

**И**

## **СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ**

**МАТЕРИАЛЫ**

**ШКОЛЫ-СЕМИНАРА ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И СТУДЕНТОВ**

**Борок, 28 октября - 1 ноября 2014 г.**

**ТОМ 1**

5. Obrist D., Tas E., Peleg M., Matveev V., Faïn X., Asaf D., Luria M. Bromine-induced oxidation of mercury in the mid-latitude atmosphere // *Nature Geosciences*. 2011. V.4, P. 22-26.
6. Pacyna J.M., Pacyna E.G. Anthropogenic sources and global inventory of mercury emissions / In: *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects* // Eds. Parsons M.B., Percival J.B. 2005. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series V. 32, Halifax, Canada.
7. Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation // *Environmental Science and Technology*. 2001. V. 31. №3. P. 241-293.

УДК 628.19:551.464:574.5(262.5)

**НАКОПЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ КСЕНОБИОТИКОВ  
В ОРГАНАХ РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ОСОБЕЙ РАПАНЫ *RAPANA VENOSA*  
ИЗ БУХТЫ КРУГЛАЯ (СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ РЕГИОН, ЧЁРНОЕ МОРЕ)**

Л. В. Малахова, Т. В. Малахова, В.Н. Егоров, И.П. Бондарев

*Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского  
299011, Севастополь, Нахимова, 2, Россия, malakh2003@list.ru*

В качестве биоиндикатора загрязненности хлорорганическими соединениями (ХОС) прибрежных районов Севастопольской акватории использовали брюхоногого моллюска *Rapana venosa*, который является терминальным звеном в пищевой цепи и одним из основных потребителей черноморских двустворок. В печени, гонадах и ноге разновозрастных самцов и самок рапаны, отобранных летом 2013 г. в бухте Круглая, исследовали содержание общих липидов, шести конгенов полихлорбифенилов (ПХБ) и хлорорганических пестицидов (ХОП): п,п'-ДДТ и его метаболитов п,п'-ДДД и п,п'-ДДЭ и  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров ГХЦГ. Концентрацию ХОС определяли на газовом хроматографе Varian 3800 с детектором электронного захвата. Возраст особей рапаны в выборке составлял от 2 до 10 лет. Все ткани рапаны в разной степени были загрязнены ХОС. Вариабельность в содержании ХОС зависела в первую очередь от половой принадлежности особей и жирности органов. Показатель жирности тканей увеличивался в ряду нога, печень, гонады. Содержание жиров в ноге и печени у самцов было выше, чем у самок. В гонадах жировой показатель был выше у самок, чем у самцов. Концентрация ПХБ во всех пробах превышала содержание ГХЦГ и ДДТ, что свидетельствовало о превалировании техногенного воздействия на акваторию над сельскохозяйственным. Диапазон концентраций  $\Sigma$ ГХЦГ в тканях рапаны составлял от аналитического нуля до 9.50,  $\Sigma$ ДДТ – от 0.24 до 13.60,  $\Sigma$ ПХБ<sub>6</sub> – от 0.07 до 84.10 нг/г сырой массы. Максимальные уровни ХОС были определены в печени, минимальные – в ноге. Концентрация ХОС в печени самцов была выше в среднем в два раза, чем у самок. В сумме 6 конгенов ПХБ доминировали гексахлорбифенилы 138 и 153. Для гептахлорированного конгенера ПХБ 180 была отмечена тенденция к повышению концентрации в ноге с увеличением возраста рапаны. Содержание ХОП в рапане из Севастопольской акватории было сопоставимо с таковым из румынского сектора моря.

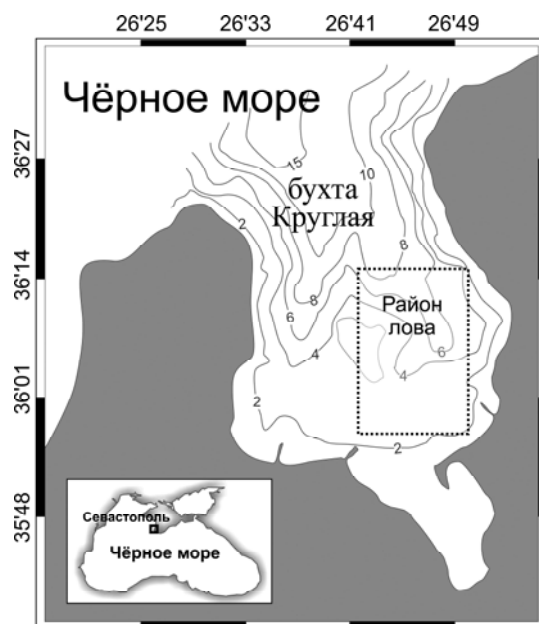
**Ключевые слова:** Севастопольская морская акватория, черноморская рапана, ПХБ, ДДТ, ГХЦГ

К группе наиболее опасных загрязнителей морской среды, имеющих исключительно антропогенное происхождение, относятся хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ). Такие ХОП, как п,п'-ДДТ и ГХЦГ до 90-х годов 20 века широко применялись в сельскохозяйственной практике в качестве инсектицидов. ПХБ использовались в промышленности как гидравлические жидкости, добавки в трансформаторные масла, в качестве пластификаторов в лаках и красках, как токсические добавки в антиобрастающих красках для судов и др. Несмотря на запрет их производства и сокращение использования в промышленности и сельском хозяйстве, они по-прежнему загрязняют акваторию Чёрного моря. Одним из механизмов очищения морской среды от хлорорганических соединений (ХОС) является извлечение их водными организмами. Аккумуляции ХОС гидробионтами способствуют их гидрофобные и липофильные свойства, а также высокая устойчивость ПХБ и ХОП к разложению в условиях окружающей среды. Ранее в качестве биоиндикаторов загрязнения хлорорганическими ксенобиотиками морской среды в Севастопольской акватории использовали мидию *Mytilus galloprovincialis*. Однако в последние годы в таких бухтах рекреационного значения, как бухта Круглая, популяции мидий отсутствуют. В подобных районах подходящими для целей биоиндикации загрязнённости ХОС могут служить представители другого консументного уровня - брюхоногого моллюска *Rapana venosa*, который является терминальным звеном в пищевой цепи и

одним из основных потребителей черноморских двустворок. Использованию этого моллюска в качестве биоиндикатора как краткосрочного, так и более длительного антропогенного воздействия способствуют широкое распространение и многочисленность рапаны в прибрежных районах Крыма, её адаптационные возможности, относительно высокая продолжительность жизни, наличие методики определения точного возраста особей.

Известно, что в последнее десятилетие в различных районах Мирового океана исследовали загрязненность рапаны, поскольку мясо этих моллюсков является источником полноценного диетического белка, биологически активных веществ и является перспективным сырьем в фармакопейной промышленности [1]. Однако в мягких тканях рапаны могут накапливаться в значительных количествах загрязняющие вещества. Так, в румынском секторе Чёрного моря в рапане в 2007 г. содержание линдана достигало 64,4, а суммы ДДТ и его метаболитов – более 400 нг/г липидной массы [2]. В болгарской прибрежной акватории сумма концентраций 6 конгенов ПХБ в 2006 г. достигала в рапане 83 нг/г сухой массы [3]. В Севастопольском регионе в октябре 2002 г. нами были проведены определения концентрации ПХБ в эквиваленте Ароклор 1254, которая в ноге рапаны достигала 6, в печени – 40, в гонадах 15 нг/г сырой массы [4]. Эти единичные данные явно не отражают современного состояния загрязнённости рапаны хлорорганическими ксенобиотиками.

Цель работы состояла в изучении половых и возрастных особенностей накопления индикаторных конгенов ПХБ и ХОП в органах рапаны. Сбор рапаны проводили в Севастопольской морской акватории в бухте Круглая (рис. 1), подверженной хозяйственно-бытовому загрязнению. С апреля по август 2013 г. были отобраны 44 самки и 38 самцов рапаны.



**Рис. 1.** Схема района сбора рапаны *Rapana venosa* в бухте Круглая Севастопольской морской акватории с апреля по август 2013 г.

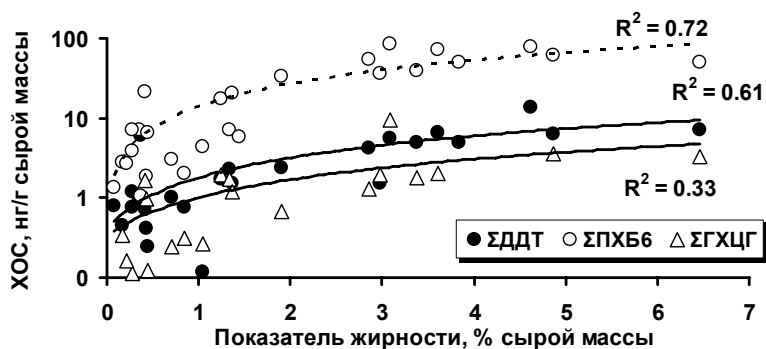
Возраст рапаны определяли по годовым нерестовым меткам на раковине [5], массовую долю влаги в тканях рапаны - высушиванием при 105°C, массовую долю жиров – экстракционно-весовым методом согласно ГОСТ 7636–85. В пробах тканей печени, гонад и ноги рапаны были измерены концентрации  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ), п,п'-ДДТ и его метаболитов п,п'-ДДЭ и п,п'-ДДД (далее ДДТ, ДДЭ и ДДД), а также индикаторных конгенов ПХБ: трихлорбифенила (ХБ) 28; тетраХБ 52; пентаХБ 101, гексаХБ 138, 153 и гептаХБ 180. Следуя известным методикам [26], ХОС выделяли из гомогенизированных тканей смесью гексана и ацетона (3:1), экстракты очищали серной кислотой и анализировали на газовом хроматографе Varian 3800 с детектором электронного захвата. Для количественных расчётов использовали метод абсолютной градуировки, при этом применяли стандартные растворы 6 конгенов ПХБ (Supelco), 17 пестицидов (Supelco) и стандартные растворы хлорпестицидов ХОП-5, которые включают линдан ( $\gamma$ -ГХЦГ) и ДДТ и его метаболиты. Полученные результаты представлены в виде суммы ДДТ и его метаболитов ( $\Sigma$ ДДТ), суммы трёх изомеров ГХЦГ ( $\Sigma$ ГХЦГ), суммы концентрации 6 конгенов ПХБ ( $\Sigma$ ПХБ<sub>6</sub>), выраженной в нг/г на сырую, липидную и сухую массы. Ошибка определения ХОС не превышала 15%.

Возраст особей рапаны в выборке самок составлял от 3 до 10 лет и самцов - от 2 до 10 лет. Такой широкий диапазон позволил получить полноценные данные о накоплении ХОС в органах разновозрастных особей. Наиболее многочисленной была группа самок пяти лет (27 % от выборки), самцов – 4 лет (44 %), но возраст более половины самцов (52%) составлял от 5 до 10 лет, а 40 % самок – от 6 до 10 лет.

По нашим данным ткани ноги самок рапаны в среднем содержали  $21.53 \pm 0.99\%$ , самцов –  $27.37 \pm 3.99\%$  сухих веществ (СВ), что не значительно отличалось в среднем от таковых значений в мясе рапаны, выловленной в Керченском проливе (о. Коса Тузла) в 2004-2007 гг., где в летний период содержание СВ достигало 26 % [1].

Показатель жирности тканей органов рапаны увеличивался в ряду нога, печень, гонады. У самцов жирность ноги и печени составляла 0.61 и 3.07 % соответственно и в среднем в 2 раза была выше, чем у самок, у которых в среднем была равна 0.37 и 1.48 % сырой массы соответственно. В то же время в гонадах у самок концентрация общих липидов (4.72 %) была выше, чем у самцов (3.77 %).

Во всех пробах рапаны были обнаружены ХОС, содержание которых в органах оказалось неоднородным. Концентрация ПХБ во всех пробах превышала содержание ГХЦГ и ДДТ, что свидетельствовало о преобладании в исследуемом районе промышленного загрязнения над сельскохозяйственным. Максимальное содержание ХОС определено в печени, минимальное – в ноге. Концентрация ХОС, выраженная на сырую массу образцов, изменялась для  $\Sigma$ ГХЦГ от аналитического нуля в ноге до 9.50 в печени, для  $\Sigma$ ДДТ – от 0.24 до 13.6, для  $\Sigma$ ПХБ<sub>6</sub> – от 0.07 до 84.1 нг/г соответственно. При этом содержание ХОС увеличивалось в тканях с повышенной жирностью (рис. 2), поэтому выявленную неравномерность распределения липофильных ХОС мы в первую очередь связываем с различием в показателях жирности органов.

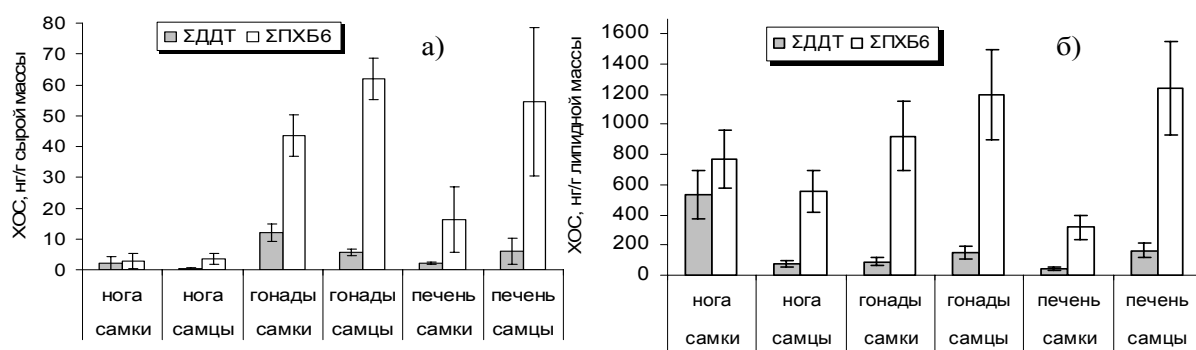


**Рис. 2.** Соотношение между  $\Sigma$ ПХБ<sub>6</sub> (○),  $\Sigma$ ДДТ (●) и  $\Sigma$ ГХЦГ (Δ) и показателем жирности в органах рапаны из бухты Круглая в апреле-августе 2013 г.

Средняя концентрация  $\Sigma$ ПХБ<sub>6</sub> и  $\Sigma$ ДДТ в печени и ноге самцов была выше, чем у самок (рис. 3а). По-видимому, половая дифференциация в накоплении ХОС связана с отличиями метаболических процессов и перераспределения веществ в процессе гаметогенеза у самок и самцов. При созревании половых продуктов снижение содержания органических веществ в мышцах и печени происходит значительно интенсивнее у самок, чем у самцов, что приводит к снижению жирности тканей и, по-видимому, выведению из организмов самок липофильных ХОС. При нормализации концентрации ХОС на липидную массу органов оказалось, что уровень ПХБ в ноге особей обоих полов соизмерим с таковым в печени и гонадах, а содержание ДДТ в ноге самок оказалось выше, чем в гонадах и печени (рис. 3б). По-видимому, кроме содержания жиров в тканях, накопление ХОС в органах рапаны определялось ещё рядом факторов.

Одним из таких факторов, регулирующих накопление хлорорганических соединений, может быть продолжительность жизни моллюсков. Так, в тканях ноги нами была отмечена тенденция к увеличению с возрастом рапаны концентрации наименее подверженного ферментативному гидролизу гептахлорированного бифенила 180 ( $R^2=0.73$ ). В содержании других ХОС не было найдено статистически значимых возрастных различий.

Известно, что отношение концентрации ДДТ к концентрации его основного метаболита ДДЭ (ДДТ/ДДЭ) используется для определения времени поступления технического ДДТ в окружающую среду. Соотношение ДДТ/ДДЭ в ноге, как самок, так и самцов рапаны было больше 1, что свидетельствует о попадании ДДТ в акваторию не более чем за пять лет до проведенного исследования.



**Рис. 3.** Средняя концентрация  $\Sigma$ ДДТ и  $\Sigma$ ПХБ<sub>6</sub> (нг/г сырой (а) и липидной (б) массы) в органах самцов и самок рапаны из бухты Круглая в апреле – августе 2013 г.

В работах [2] и [3] опубликованы данные по содержанию ХОС в рапане из румынского и болгарского секторов моря. Можно видеть, что уровень загрязнения линданом, ДДЭ, ДДД и ДДТ моллюсков из румынского района имел тот же порядок величины, что и верхний предел диапазона суммы концентраций  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров ГХЦГ, а также пестицидов группы ДДТ в бухте Круглой (табл. 1).

**Таблица 1.** Концентрация ХОП в мягких тканях рапаны некоторых районов Чёрного моря

Район исследования	Дата	Линдан	ДДЭ	ДДД	ДДТ	Ссылка
		нг/г липидной массы				
Прибрежный район Мамайя, румынский сектор Чёрного моря*	Летний сезон, 2007 г.	64.4	200	145	70	[52]
Бухта Круглая**	Апрель -август 2013 г.	3 – 84***	6 - 176	24- 261	20- 167	Данное исследование

Примечание: \* - представлена средняя концентрация в мягких тканях; \*\* - диапазон всего массива данных в ноге, гонадах и печени; \*\*\* - сумма  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров ГХЦГ.

Порядковые оценки концентрации конгенов ПХБ, выраженной на сухую массу пробы, показывают (табл. 2), что они сопоставимы в рапане из крымского и болгарского районов. Это свидетельствует о сходных экологических условиях этих районов в отношении загрязнённости ХОС как среды обитания, так и пищевых объектов рапаны.

**Таблица 2.** Концентрация конгенов ПХБ (нг/г сухой массы) в мягких тканях рапаны некоторых районов Чёрного моря

Район исследования	Дата	ПХБ 52	ПХБ 101	ПХБ 138	ПХБ 153	ПХБ 180	Ссылка
Открытое море в 3 милях от Варненской бухты	Конец июля – начало августа 2006 г.	$5 \pm 3$	$13 \pm 5$	$26 \pm 14$	$27 \pm 14$	$4 \pm 3$	[3]
Варненская бухта	Конец июля – начало августа 2006 г.	н.ч.м.*	н.ч.м.	$24 \pm 10$	$28 \pm 6$	$10 \pm 5$	[3]
Бухта Круглая, диапазоны концентрации в ноге рапаны **	Апрель-август 2013 г.	0.86 – 20.11	0.49 – 6.75	0.73 – 7.23	0.82 – 10.05	0.85 – 3.91	Данное исследование
Бухта Круглая, средняя концентрация в гонадах	Апрель-август 2013 г.	22.55	6.69	51.17	77.95	15.52	Данное исследование

Примечание: \* - ниже чувствительности метода; \*\* - представлены диапазоны концентрации в тканях ноги разновозрастных самок и самцов рапаны;

Таким образом, в работе представлены первые данные по загрязнённости изомерами ГХЦГ, ДДТ, его метаболитами и 6 конгенерами ПХБ рапаны *Rapana venosa* из Севастопольской морской акватории. Полученные результаты показали значительные индивидуальные отличия в содержании ХОС в органах особей рапаны. К факторам, отвечающим за накопление ХОС в

тканях, следует отнести их жировую составляющую, половую принадлежность моллюсков, а также возраст особей для гептахлорированного конегенра ПХБ 180.

#### Список литературы

1. Битютская О.Е., Лавриненко О.И., Борисова Л.П. Биохимические особенности и биологическая ценность брюхоногого моллюска – *Rapana thomasiana* // Труды ЮгНИРО. - 2009. - 47. – С. 222 - 231.
2. Badiu, D., Coatu, V., Oros, A., Rosoiu, N., Barbes, L. Sanitary Comparative Characterization of Lipid Extracts From Mediterranean Mussel (*Mytilus galloprovincialis* Lmk.) and Hard-Shell Clam (*Rapana venosa*) of the Black Sea Coast // Cercetari Marine.- 2008. - 38. – P. 269 – 277.
3. Namiesnik J., Szefer P., Moncheva S., Arancibia-Avila P., Toledo F., Kang S. G., Gorinstein S. Determination of PAHs, PCBs, Minerals, Trace Elements, and Fatty Acids in *Rapana thomasiana* as an Indication of Pollution // Journal of AOAC International.–2010.–Т. 93.–№ 5. – С. 1600-1608.
4. Малахова Л.В., Жерко Н.В. Мониторинг хлорорганического загрязнения Севастопольских бухт // Материалы VII Междунар. семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (6-9 сент. 2004, Ростов-н/Д.). – С. 190 – 193.
5. Чухчин В. Д. Размножение рапаны (*Rapana bezoar* L.) в Черном море // Тр. Севастоп. биол. ст. – 1961. - 15. - С. 163 - 168.
6. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды. – М.: Гидрометеиздат, 1986. – С. 82 – 95.

#### УДК 574.64

### РОЛЬ ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЫ СЕВЕРО-КРЫМСКОГО КАНАЛА В ТРАНСПОРТЕ $^{90}\text{Sr}$ НА ТЕРРИТОРИЮ КРЫМА ПОСЛЕ АВАРИИ НА ЧАЭС (ПО МАТЕРИАЛАМ 1992–1995 гг., 2012 г.)

Н.Ю. Мирзоева, С.И. Архипова, Н.Ф. Коркишко, И.Н. Мосейченко

Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского  
299011 Севастополь, Крым, Россия, natmirz@mail.ru

Представлены результаты радиоэкологического мониторинга водной экосистемы Северо-Крымского канала (СКК) в отношении загрязнения ее компонентов  $^{90}\text{Sr}$  после аварии на ЧАЭС.

**Ключевые слова:** авария на ЧАЭС, Северо-Крымский канал,  $^{90}\text{Sr}$ , коэффициенты накопления, дозовые нагрузки, прогнозные оценки.

Северо-Крымский канал (СКК) – оросительно-обводнительный канал, имеет протяжённость 403 км от Каховского водохранилища до Керчи в Крыму. СКК был построен в конце 50-х – начале 60-х годов минувшего века, предназначен для наполнения ряда крымских водохранилищ, а также для орошения земель сельскохозяйственного назначения на юге Украины и в Крыму [1]. В начале мая 2014 г. Украиной было начато строительство дамбы, что перекрыло русло СКК и поставку днепровской воды на территорию Крыма [2]. Результаты экологических исследований, проводимых в районе СКК до прекращения подачи воды в Крым, являются значимыми, как контрольные и инвариантные для данного химизма вод при последующем изучении экосистемы СКК после возобновления работы канала.

После аварии на ЧАЭС в 1986 г. радионуклиды, попавшие на поверхность рек Припять–Днепр в ближней зоне к ЧАЭС, включились в обменные процессы между водой, взвешенным веществом, донными отложениями, гидробионтами. Наибольшей подвижностью в водных экосистемах отличается  $^{90}\text{Sr}$ , который практически максимально переходит в водную среду из выпавших на её поверхность радиоактивных аэрозолей, попавших в неё твердых частиц [3]. Было определено [4], что аварийный  $^{90}\text{Sr}$  мигрирует из водоёмов района ЧАЭС в значительно удалённые регионы, такие, как Крым, по реке Припять в Днепр и каскад его водохранилищ, водоотводные каналы, основным из которых являлся СКК [5].  $^{90}\text{Sr}$ , в качестве радиотрассера [4], может характеризовать интенсивность гидрологических и биогеохимических процессов, происходящих в водных экосистемах.

Цель работы – выявление закономерностей распределения и миграции  $^{90}\text{Sr}$  после аварии на ЧАЭС в живых и косных компонентах водной экосистемы СКК в период 1992–1995 гг., 2012 г., оценка последствия аварии на ЧАЭС для гидробионтов из СКК.

В соответствии с поставленной целью исследований в СКК были отобраны пробы воды, донных отложений, следующих видов водных растений: камыш озёрный (*Scirpus lacustris* L.),